

PAT-NO: JP408045648A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08045648 A
TITLE: CERAMIC HEATER
PUBN-DATE: February 16, 1996

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KURANO, ATSUSHI

ANDO, IKUYA

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

NIPPONDENSO CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP06200236

APPL-DATE: August 2, 1994

INT-CL (IPC): H05B003/14, C04B035/584 , F23Q007/00

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a ceramic heater which is small in resistance change at a high temp. and is free from crack initiation.

CONSTITUTION: A ceramic heater 1 incldyes a support 3 having electric insulativeness and a conductive heater element 2 formed rigidly at the foremost of the support 3. Both the support 3 and heater element 2 consist of a hybrid sinter of conductive MoSi<SB>2</SB> and insulative Si<SB>2</SB>N<SB>3</SB>, wherein the support 3 is structured so that the MoSi<SB>2</SB>, particles are divided by the surrounding Si<SB>2</SB>N<SB>3</SB> particles so that insulativeness is generated, while the heater element 2 exhibits conductiveness by surrounding Si<SB>2</SB>N<SB>3</SB> with MoSi<SB>2</SB> particles which are

Best Available Copy

continuous. As a sintering aid substance, oxide of rare earth element such as Y_2O_3 or Yb_2O_3 and Al_2O_3 are added to the support 3 and heater element 2. and change in the resistance value resulting from iterative current feed is suppressed by making the Y_2O_3 or Yb_2O_3 content as additive of the support 3 larger than that of the heater element 2. Crack initiation is prevented by making the Al_2O_3 content as additive of the heater element 2 larger than that of the support 3.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-45648

(43) 公開日 平成8年(1996)2月16日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 B 3/14	B	7512-3K		
C 0 4 B 35/584				
F 2 3 Q 7/00	V			
			C 0 4 B 35/ 58	1 0 2 K

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平6-200236

(22) 出願日 平成6年(1994)8月2日

(71) 出願人 000004260

日本電装株式会社

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(72) 発明者 倉野 敦

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内

(72) 発明者 安藤 郁也

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内

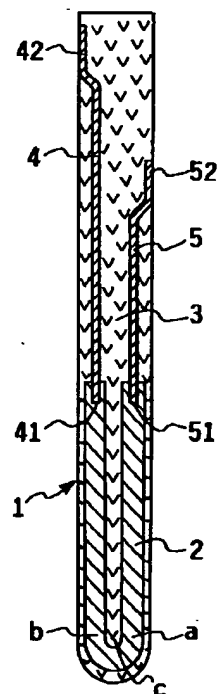
(74) 代理人 弁理士 伊藤 求馬

(54) 【発明の名称】 セラミックヒータ

(57) 【要約】

【目的】 高温での抵抗値変化が小さく、クラックの生じないセラミックヒータを得ることを目的とする。

【構成】 セラミックヒータ1は電気絶縁性の支持体3と、その先端部に一体に形成される導電性の発熱体2を有する。支持体3と発熱体2はいずれも導電性の MoSi_2 と絶縁性の Si_3N_4 の混合焼結体よりなり、支持体3は MoSi_2 粒子がこれを包む Si_3N_4 粒子で互いに分断されて絶縁性を示し、上記発熱体2は、互いに連続する MoSi_2 粒子で Si_3N_4 を包むことにより導電性を示す。支持体3および発熱体2には、焼結助剤として Y_2O_3 または Yb_2O_3 等の希土類元素の酸化物と Al_2O_3 を添加しており、支持体3の Y_2O_3 または Yb_2O_3 添加量を発熱体2より多くすることで、通電の繰り返しによる抵抗値変化を抑制する。また発熱体2の Al_2O_3 添加量を支持体3よりも多くすることで、クラックの発生を防止する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 電気絶縁性の支持体と、その先端部に一体に形成される導電性の発熱体を備え、上記支持体および上記発熱体はいずれも導電性セラミックと絶縁性セラミックの混合焼結体よりなり、上記支持体は、導電性セラミック粒子がこれを包む絶縁性セラミック粒子により互いに分断されることにより絶縁性を示し、上記発熱体は、互いに連続する導電性セラミック粒子で絶縁性セラミック粒子を包むことにより導電性を示すセラミックヒータにおいて、上記発熱体に焼結助剤として少なくとも酸化アルミニウムを添加し、上記支持体に焼結助剤として少なくとも希土類元素の酸化物と、酸化アルミニウムとを添加するとともに、上記発熱体の酸化アルミニウム添加量を上記支持体の酸化アルミニウム添加量よりも多くしたことを特徴とするセラミックヒータ。

【請求項2】 上記発熱体において、導電性セラミックおよび絶縁性セラミックの総量に対する酸化アルミニウムの添加量が0.1～15重量%であることを特徴とする請求項1記載のセラミックヒータ。

【請求項3】 電気絶縁性の支持体と、その先端部に一体に形成される導電性の発熱体を備え、上記支持体および上記発熱体はいずれも導電性セラミックと絶縁性セラミックの混合焼結体よりなり、上記支持体は、導電性セラミック粒子がこれを包む絶縁性セラミック粒子により互いに分断されることにより絶縁性を示し、上記発熱体は、互いに連続する導電性セラミック粒子で絶縁性セラミック粒子を包むことにより導電性を示すセラミックヒータにおいて、上記支持体および上記発熱体に、焼結助剤として少なくとも希土類元素の酸化物と、酸化アルミニウムとを添加し、かつ上記支持体の希土類元素の酸化物の添加量を上記発熱体の希土類元素の酸化物の添加量より多くし、上記発熱体の酸化アルミニウムの添加量を上記支持体の酸化アルミニウムの添加量よりも多くしたことを特徴とするセラミックヒータ。

【請求項4】 上記発熱体において、導電性セラミックおよび絶縁性セラミックの総量に対する希土類元素の酸化物の添加量が0.1～19.5重量%、酸化アルミニウムの添加量が0.1～15重量%であり、希土類元素の酸化物と酸化アルミニウムの添加総量が25重量%以下であることを特徴とする請求項3記載のセラミックヒータ。

【請求項5】 上記支持体において、導電性セラミックおよび絶縁性セラミックの総量に対する希土類元素の酸化物の添加量が0.1～20重量%、酸化アルミニウムの添加量が0.1～14.5重量%であり、希土類元素の酸化物と酸化アルミニウムの添加総量が25重量%以下であることを特徴とする請求項1ないし4記載のセラミックヒータ。

【請求項6】 上記支持体の希土類元素の酸化物の添加量を、上記発熱体より0.5重量%以上多くし、上記発

熱体の酸化アルミニウムの添加量を、上記支持体より0.5重量%以上多くしたことを特徴とする請求項1ないし5記載のセラミックヒータ。

【請求項7】 上記希土類元素の酸化物が酸化イットリウムまたは酸化イッテルビウムである請求項1ないし6記載のセラミックヒータ。

【請求項8】 上記絶縁性セラミックが窒化珪素であり、上記導電性セラミックが金属の炭化物、珪化物、窒化物、またはホウ化物より選ばれる少なくとも1種である請求項1ないし7記載のセラミックヒータ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はセラミックヒータに関し、特に、ディーゼルエンジンのセラミックグローブプラグ等に好適に使用されるセラミックヒータに関するものである。

【0002】

【従来の技術】ディーゼルエンジンの始動を補助するために、燃焼室内にセラミックグローブプラグを配置し、発熱部に通電加熱して燃料の着火、燃焼を促すことが行なわれている。この発熱部を構成するセラミックヒータとしては、従来より種々のものが提案されており、例えば、特開昭62-140386号公報には、サイアロン焼結体中に導電性の窒化チタンを分散させた複合焼結体を用いたヒータが開示されている。

【0003】また、絶縁性セラミックよりなる支持体の先端に、導電性セラミックよりなる発熱体を設けたセラミックヒータが知られ、例えば、窒化珪素、酸化アルミニウム等よりなる棒状の絶縁性セラミックの先端に、窒化珪素と珪化モリブデンの混合体等よりなるU字状の導電性セラミックを設けた構成のものがある。

【0004】ところが、上記従来のセラミックヒータは、支持体と発熱体の熱膨張係数差から、急速な昇温、または冷却により両者の間に熱応力が発生し、接合部を破損するおそれがあった。そこで本出願人は、先に、支持体と発熱体とをいずれも導電性の珪化モリブデン(MoSi_2)と絶縁性の窒化珪素(Si_3N_4)の混合体で構成し、支持体においては導電性の MoSi_2 粒子がこれを包む絶縁性の Si_3N_4 粒子により互いに分断されることにより絶縁性を示し、発熱体においては、互いに連続する導電性の MoSi_2 粒子で絶縁性の Si_3N_4 粒子を包むことにより導電性を示すようにしたセラミックヒータを提案した(特開昭63-96883号公報)。具体的には、支持体と発熱体の基本成分をいずれも $70\text{Si}_3\text{N}_4-30\text{MoSi}_2$ (重量%)とし、これらの総量に対し焼結助剤として、例えば酸化イットリウム(Y_2O_3)を7重量%、酸化アルミニウム(Al_2O_3)を3重量%添加しており、支持体と発熱体を同一組成とすることで、熱応力が大幅に緩和される。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところで、近年、セラミックヒータの速熱性をさらに向上し、エンジン始動までの待ち時間を短縮しようとする要求が高まっており、これに伴いヒータの温度を従来の1000℃～1100℃から1200℃～1300℃にする必要が生じている。

【0006】しかしながら、最高温度を1300℃に設定した上記構成のセラミックヒータをエンジンで使用したところ、次のような問題が生じた。その1つは、長時間の使用で抵抗値が上昇することで、飽和温度が低くな

ってエンジンの始動性が悪くなる。もう1つは、セラミックヒータの、燃料が直撃する部分にクラックが発生する場合があることで、このクラックが進展すると、ヒータの一部がエンジン内に脱落し、エンジンが損傷するおそれがある。

【0007】これらの原因につき調査した結果、以下のことが判明した。まず、抵抗値上昇については、長時間使用して抵抗値が上昇したヒータを軸方向に切断し、発熱体およびその近傍を調査した結果、発熱体のU字状に屈曲する先端部の、正または負電極よりの端部で発熱体が最高温度になること、このうち負電極側の最高温度部にイットリウム(Y)が集中し、逆に正電極側にはYがほとんど存在せず、モリブデン(Mo)の酸化物が多くなっていることがわかった。また、発熱体の両最高温度部間に位置する支持体においても、同様に、負電極側でYが多く、次第にYが減少して正電極側ではYがほとんど存在していなかった。

【0008】この現象は、通電により生じる電界の作用により、高温部の Y_2O_3 が分解されてYが負電極側に移動し、正電極側では残った酸素が $MoSi_2$ を酸化して、 $MoSi_2$ よりなる電流パスが細化または断線したことを意味する。特に、1300℃という高温状態では、上記のYの移動が起こりやすくなって、これが抵抗値上昇の原因になったものと考えられる。

【0009】一方、クラックの発生については、未使用のヒータを軸方向に切断し、詳細に観察すると、発熱体にボアが認められた。上記構成のセラミックヒータは熱応力が小さくなるように支持体と発熱体とを同一組成としているが、それぞれに絶縁性または導電性という相反する特性を付与するため、セラミック粒子の粒径を変えており、発熱体では、平均粒径 $13\mu m$ の Si_3N_4 と $0.9\mu m$ の $MoSi_2$ を、支持体では平均粒径 $0.6\mu m$ の Si_3N_4 と平均粒径 $0.9\mu m$ の $MoSi_2$ を用いている。従って、セラミック粒子の粒径の差により支持体と発熱体の最適焼結条件にずれを生じ、発熱体が焼結不足になってボアが生じたものと考えられる。そして、1300℃という新たな温度条件において、このボアがクラックを誘発する要因となり、表面と内部および軸方向での温度差や噴霧燃料による冷却等により熱応力が作用し、耐熱衝撃性を低下させたものと思われる。

【0010】本発明は、上記実情に鑑みなされたものであり、1300℃以上の高温条件下でも抵抗値の変化が小さく、かつクラックの生じない耐熱衝撃性に優れたセラミックヒータを提供することを目的とするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の構成を図1で説明すると、セラミックヒータ1は、電気絶縁性の支持体3と、その先端部に一体に形成される導電性の発熱体2を備え、上記支持体3および上記発熱体2はいずれも導電性セラミックと絶縁性セラミックの混合焼結体よりなる。上記支持体3は、導電性セラミック粒子がこれを包む絶縁性セラミック粒子により互いに分断されることにより絶縁性を示し、上記発熱体2は、互いに連続する導電性セラミック粒子で絶縁性セラミック粒子を包むことにより導電性を示している。そして、上記発熱体2は、焼結助剤として少なくとも酸化アルミニウム(Al_2O_3)を、上記支持体3は、焼結助剤として少なくとも希土類元素の酸化物および Al_2O_3 を含有し、かつ上記発熱体2の Al_2O_3 添加量を上記支持体3の Al_2O_3 添加量よりも多くしてある(請求項1)。

【0012】また、上記発熱体2は、焼結助剤として、 Al_2O_3 に加え希土類元素の酸化物を含有していてもよく、この場合は、上記支持体3の希土類元素の酸化物の添加量を上記発熱体2のそれより多く、上記発熱体2の Al_2O_3 添加量を上記支持体3のそれよりも多くする(請求項3)。

【0013】上記発熱体2において、導電性セラミックおよび絶縁性セラミックの総量に対する Al_2O_3 添加量は0.1～15重量%とすることが好ましい(請求項2)。また、希土類元素の酸化物を含有する場合の、導電性セラミックおよび絶縁性セラミックの総量に対する添加量は0.1～19.5重量%とし、かつこれら焼結助剤の添加総量を25重量%以下とするのがよい(請求項4)。

【0014】上記支持体3においては、導電性セラミックおよび絶縁性セラミックの総量に対する希土類元素の酸化物の添加量を0.1～20重量%、 Al_2O_3 の添加量を0.1～14.5重量%とし、これら焼結助剤の添加総量を25重量%以下とすることが望ましい(請求項5)。

【0015】上記支持体3の希土類元素の酸化物の添加量は、上記発熱体2より0.5重量%以上多くし、上記発熱体2の Al_2O_3 添加量は、上記支持体3より0.5重量%以上多くするのがよい(請求項6)。

【0016】上記希土類の酸化物としては、酸化イットリウム(Y_2O_3)、または酸化イッテルビウム(Yb_2O_3)等が挙げられる(請求項7)。上記絶縁性セラミックとしては、窒化珪素が好適に使用される。また、上記導電性セラミックとしては、金属の炭化物、珪化

5

物、窒化物、またはホウ化物が使用でき、これらより選ばれた少なくとも1種を使用すればよい(請求項8)。

【0017】

【作用】発熱体2は、U字状に屈曲する先端部の、正または負電極よりの端部(図1のaまたはbの部分)で最高温度になる。本発明のセラミックヒータ1は、支持体3の希土類元素の酸化物、例えば Y_2O_3 添加量が、発熱体2の Y_2O_3 添加量より多いので、発熱体2の上記aまたはbで示される部分の間に Y_2O_3 の多い支持体3が存在することになる(図1のcの部分)。通電時、ヒーター材に電界が作用すると、発熱体2の負電極側の最高温度部へ向けてYの移動が生じるが、まず、その近傍の Y_2O_3 の多い支持体3からYが移動し、Yが移動した部位には、その周囲の支持体3からさらにYが移動する。この時、発熱体2の正電極側の最高温度部の周囲には、 Y_2O_3 の多い支持体3が存在するため、発熱体2中のYの移動は起こりにくい。そして、支持体3中のYがある程度移動し、発熱体2の Y_2O_3 量とほぼ同量となるまで、発熱体2の正電極側におけるYの移動は起こらず、抵抗値の上昇が抑制される。

【0018】また、 Al_2O_3 は低融点で焼結を促進する作用を有する。本発明のセラミックヒータ1は、この Al_2O_3 の発熱体2への添加量が支持体3より多いので、発熱体2の焼結が促進され、焼結不足が解消される。従って、焼結体中のボアが大幅に減少し、クラックの発生を防止する。

【0019】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明する。図2には本発明を適用したディーゼルエンジンのグロープラグを示す。6は両端開口の筒状金属ハウジングであり、その下端開口内に筒状金属部材61が固着してある。上記ハウジング6内には下方より本発明のセラミックヒータ1が挿通され、その中間部を、上記筒状金属部材61に嵌合固定してある。ハウジング6の中央部外周には取付けネジ62が形成してあり、グロープラグは該取付けネジ62にて図略のエンジンに取付けられる。

【0020】上記セラミックヒータ1の上端部には、電源接続用の金属キャップ7が固定してあり、金属キャップ7は、上記ハウジング6の上半部内に挿通された金属製の中軸8と、金属線71により接続されている。上記ハウジング6上端部の、中軸8周りにはガラスシール9が配設され、さらに上方より絶縁ブッシュ10が嵌着されて、上記中軸8を電気的に絶縁している。中軸8の基端部には、図略の電源に接続される雄ネジ81が形成してあり、上記絶縁ブッシュ10は上記雄ネジ81に螺着されたナット82にて固定される。

【0021】図1には上記セラミックヒータ1の詳細を示す。図において、セラミックヒータ1は、断面円形の棒状体である支持体3と、支持体3の先端部内に埋設される断面U字形の発熱体2からなる。発熱体2の一端に

6

は電極線4の先端41が埋設され、電極線4の他端は支持体3の基端部へ延びて支持体3の外周表面に露出する端子部42を形成している。また発熱体2の他端には電極線5の先端51が埋設され、電極線5の他端は支持体3の中間部で支持体3の外周表面に露出する端子部52を形成している。なお、上記電極線4、5はタングステン、モリブデン等の高融点金属またはその合金からなる。

【0022】上記電極線4、5の端子部42、52が露出する支持体3の外周表面にはニッケルメッキが施されている。しかして、セラミックヒータ1をハウジング6内に挿通すると(図2)、上記支持体3は、このニッケルメッキ層を介して上記筒状金属部材61内周面に口ウ付けされる。上記筒状金属部材61はセラミックヒータ1を保持するとともに、上記電極線5の端子部52と電気的に接続される。一方、支持体3の基端部に露出する上記電極線4の端子部42は、上記金属キャップ7の内周面に口ウ付けされ、金属線71より中軸8を経て電源に接続している。かくして図示しない電源より、中軸8、金属線71、金属キャップ7、電極線4、発熱体2、電極線5、筒状部材61、ハウジング6を経て、図示しないエンジンブロックへ通電が可能となる。

【0023】セラミックヒータ1の上記支持体3は、導電性セラミックである $MoSi_2$ と、絶縁性セラミックである Si_3N_4 を基本成分とし、焼結助剤として Y_2O_3 および Al_2O_3 を添加したセラミック焼結体よりなる。また、 Y_2O_3 に代えて他の希土類元素の酸化物、例えば Yb_2O_3 等を用いてもよく、その一種またはそれ以上を使用すればよい。そして、 Si_3N_4 の粒径を、 $MoSi_2$ と同じかやや小さくすることにより、導電性の $MoSi_2$ 粒子が絶縁性の Si_3N_4 粒子で囲まれて分断された組織となり、絶縁性を発現する。具体的には、例えば、平均粒径 $0.9\mu m$ の $MoSi_2$ と、平均粒径 $0.6\mu m$ の Si_3N_4 を用いることができる。

【0024】上記発熱体2は、 $MoSi_2$ 等の導電性セラミックと、 Si_3N_4 等の絶縁性セラミックを基本成分とし、焼結助剤として少なくとも Al_2O_3 を添加したセラミック焼結体よりなる。焼結助剤として、さらに Y_2O_3 または Yb_2O_3 等の希土類元素の酸化物を添加してもよい。そして、 Si_3N_4 の粒径を $MoSi_2$ より大きくすることにより、絶縁性の Si_3N_4 粒子が、互いに連続する導電性の $MoSi_2$ 粒子で包まれた組織となり、導電性を発現する。具体的には、例えば、平均粒径 $0.9\mu m$ の $MoSi_2$ と、平均粒径 $13\mu m$ の Si_3N_4 を用いることができる。

【0025】上記発熱体2または支持体3における導電性セラミックとしては、上記した $MoSi_2$ 以外の金属の炭化物、珪化物、窒化物、またはホウ化物を用いてもよく、これらの少なくとも一種を使用する。導電性セラ

ミックと絶縁性セラミックの配合割合は、例えば10～40:90～60(重量%)とすればよく、発熱体2、支持体3で同一またはそれに近い配合割合とすれば熱膨張係数等の差が小さくなるのでより好ましい。焼結助剤としては、 Y_2O_3 、 Yb_2O_3 、または Al_2O_3 以外の他の焼結助剤を少量添加することも可能である。

【0026】本発明では、上記支持体3の希土類元素の酸化物の添加量を、上記発熱体2よりも多くすること、および上記発熱体2の Al_2O_3 の添加量を上記支持体3の Al_2O_3 の添加量より多くすることを必須要件とする。具体的には、例えば、 Si_3N_4 と $MoSi_2$ の総量に対する希土類元素の酸化物の添加量を、支持体3は7重量%、発熱体2は3重量%とすることで、長時間使用による抵抗値の上昇を防止できる。また、 Al_2O_3 の添加量を、支持体3は3重量%、発熱体2は7重量%とすることで、クラックの発生が抑制できる。

【0027】次に、この希土類元素の酸化物と Al_2O_3 の添加量の違いによる効果を確認するための試験を行なった。

(1) まず、以下のようにして試験用の試料を作成した。支持体と発熱体の基本成分をいずれも $70Si_3N_4-30MoSi_2$ (重量%)とし、支持体は平均粒径が $0.9\mu m$ の $MoSi_2$ と平均粒径が $0.6\mu m$ の Si_3N_4 を、発熱体には平均粒径が $0.9\mu m$ の $MoSi_2$ と平均粒径が $1.3\mu m$ の Si_3N_4 を使用した。 Si_3N_4 と $MoSi_2$ の総量に対する焼結助剤の添加量を、発熱体は Y_2O_3 3重量%、 Al_2O_3 7重量%とし、支持体は Y_2O_3 7重量%、 Al_2O_3 3重量%として、上記図1の構成のセラミックヒータを作成した

(試料N○1)。次いで、 Y_2O_3 と Al_2O_3 の添加量を、表1のように変更し、支持体の Al_2O_3 添加量が発熱体より多いもの、発熱体の Y_2O_3 添加量が支持体より多いもの、これらを組合せたものについてそれぞれ試料を作成して試料N○2～4とした。さらに、発熱体、支持体ともに Y_2O_3 7重量%、 Al_2O_3 3重量%とした従来の組成によるヒータを作成し、比較用の試料N○5とした。

【0028】焼成は、アルゴンガス雰囲気下、1気圧で、圧力は $500Kgf/cm^2$ とし、焼結助剤量の変更による焼成条件の変化に対しては、各々の最適な焼成条件となるように、焼成温度を $1560^\circ C \sim 1850^\circ C$ の範囲内で変えて行なった(以下に説明する試料は全て、各々の最適な焼成条件となるように、焼成温度を適宜変更して作成した)。

【0029】上記試料N○1～5のセラミックヒータを用いて上記図2に示したグローブラグを作成し、以下の試験を行なった。まず、通電の繰り返しによる抵抗値変化を調べるため、通電1分、非通電1分の繰り返しを1サイクルとした冷熱試験を行なった。このときのヒータ温度は初期に通電時の発熱による飽和温度を $1300^\circ C$

にし、非通電時はファンでヒータを $100^\circ C$ 以下に冷却した。評価は各試料につき4本ずつ同様の試験を実施して、そのうちの1本が抵抗値上昇により通電時のヒータ飽和温度が $100^\circ C$ 低下して $1200^\circ C$ になったサイクル数を寿命サイクルとした。表1に結果を示す。

【0030】次に、クラックの発生に関し、水中スポーリング試験を行なった。これは、グローブラグに通電し、所定の飽和温度に発熱させた後、 $20^\circ C$ の水中に金属パイプから突出しているヒータ先端部を浸漬させ、表面に発生するクラックの有無を調査する試験で、具体的には、飽和温度が $500^\circ C$ で水中スポーリング試験を行ない、クラックが発生していなければ、飽和温度を $100^\circ C$ 上げ、 $600^\circ C$ として水中スポーリング試験を行なった。このようにして $1300^\circ C$ まで、もしくはクラックが発生するまで、 $100^\circ C$ ずつ温度を上げて評価した。評価は各試料について4本ずつ同様の試験を実施し、結果を表1に併記した。

【0031】表1より、冷熱試験については、発熱体の Y_2O_3 添加量(3重量%)を支持体の添加量(7重量%)より少なくした試料N○1、2が、従来組成の試料N○5に比べ、寿命が向上している。また、水中スポーリング試験については、発熱体の Al_2O_3 添加量(7重量%)を支持体の添加量(3重量%)より多くした試料N○1、3が試料N○5に比べ改良されていることがわかる。この結果、通電の繰り返しによる抵抗値変化とクラックの発生に対して共に効果があるのは、試料N○1の場合、つまり、発熱体の Y_2O_3 添加量が支持体より少なく、かつ発熱体の Al_2O_3 添加量が支持体より多い場合であることがわかる。

【0032】(2) 次に、この関係が添加量の多少にかかわらず成り立つかどうかを調べた。表2に示すように、試料N○6～9では、 Al_2O_3 添加量を一定(発熱体:7重量%、支持体:3重量%)とし、 Y_2O_3 添加量を、支持体が発熱体より常に多くなるように保ったまま増減した。試料N○10～13では、 Y_2O_3 添加量を一定(発熱体:3重量%、支持体:7重量%)とし、 Al_2O_3 添加量を発熱体が常に多くなるように保ったまま増減した。上記(1)と同様にして試料を作成し、評価を行なった。結果を表2に併記する。

【0033】表2の結果を従来組成の試料N○5(表1)と比較すると、全試料で冷熱試験結果が向上しており、クラックの発生も見られない。なお、寿命サイクルは市場での信頼性を考慮すると 10000 サイクル以上であることがより好ましく、特に、支持体の Y_2O_3 添加量、または発熱体の Al_2O_3 添加量が比較的少ない試料N○6～8、試料N○10～12で $12000 \sim 15000$ サイクルと高く、良好な結果が得られた。支持体の Y_2O_3 添加量を25重量%とした試料N○9と、発熱体の Al_2O_3 添加量を20重量%とした試料N○13では冷熱試験の寿命サイクルがやや低い値となっ

た。

【0034】 Y_2O_3 および Al_2O_3 の増量は、マトリックスを構成する $MoSi_2$ と Si_3N_4 の粒界のガラス層が増えることを意味する。試料N○9は冷熱試験の温度条件で粒界のガラスが支持体表面へ溶出したものであり、試料N○13は粒界のガラス層が多いため $MoSi_2$ の導電パスが不安定になり、冷熱の繰り返しにより抵抗値が上昇したものと考えられる。

【0035】以上より、支持体については、 Y_2O_3 添加量を20重量%以内で発熱体より多くし、発熱体につ

【0036】(3) 次に Y_2O_3 と Al_2O_3 の添加量がある範囲を越えると、冷熱試験での寿命が短くなるという(2)の結果に基づき、添加総量の最適範囲を確認する試験を行なった。 Y_2O_3 と Al_2O_3 の添加量を表3のように変更した以外は上記(1)と同様にして試料N○14~17を作成し、評価を行なった。結果をガラス溶出の有無とともに表3に併記する。

【0037】表3に明らかなように、いずれの試料も上記試料N○5より冷熱試験における寿命サイクルが向上している。特に、発熱体および支持体のいずれも添加総量を25重量%とした試料N○16、17はガラスの溶出がなく、良好な結果が得られた。発熱体の Y_2O_3 と Al_2O_3 の添加総量を30重量%とした試料N○14、15はガラスの溶出が見られ、試料N○14は、寿命サイクルがやや短い。以上より、好ましくは、 Y_2O_3 と Al_2O_3 の添加総量を発熱体、支持体ともに25重量%以下とするのがよい。

【0038】(4) さらに、発熱体、支持体における Y_2O_3 または Al_2O_3 の添加量の差が寿命サイクル、クラックの発生にどのように影響するかを確認するための試験を行なった。表4に示すように、 Al_2O_3 添加量を一定(発熱体:7重量%、支持体:3重量%)とし、 Y_2O_3 添加量を変更して試料N○18~20を作成した。また、 Y_2O_3 添加量を一定(発熱体:3重量%、支持体:7重量%)とし、 Al_2O_3 添加量を表のように変更して試料N○21~23を作成した。それぞれの試料につき、上記(1)と同様の試験を行ない、結果を表4に併記した。

【0039】表4の結果を上記試料N○5と比較すると、冷熱試験における寿命サイクルはいずれも向上しており、発熱体より支持体の Y_2O_3 添加量が多ければ抵抗値変化に対し効果があることがわかる。特に、 Y_2O_3 添加量の差が0.5重量%以上ある試料では寿命サイクルが10000サイクルを越えており、より高い効果が得られる。また、クラックの発生に関しては、 Al_2O_3 添加量の差を0.5重量%以上とした試料N○21、22ではクラックが全く発生しなかった。このように、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 とともに発熱体、支持体にお

る添加量の差を0.5重量%以上とすることが好ましく、より高い効果が得られる。

【0040】(5) 次に、発熱体の Y_2O_3 添加量、支持体の Al_2O_3 添加量の下限を確認するための試験を行なった。表4に示すように、 Al_2O_3 添加量を一定(発熱体:7重量%、支持体:3重量%)とし、 Y_2O_3 添加量を表のように変更して試料N○24~26を作成した。また、 Y_2O_3 の添加量を一定(発熱体:3重量%、支持体:7重量%)とし、 Al_2O_3 添加量を表のように変更して試料N○27~29を作成した。それぞれの試料につき、上記(1)と同様の試験を行ない、結果を表5に併記した。

【0041】表5の結果を上記試料N○5と比較すると、冷熱試験における寿命サイクルは、発熱体の Y_2O_3 添加量を0重量%とした試料N○24においても他の試料と同等の効果が見られた。また、水中スパーリング試験に関しては、支持体の Al_2O_3 添加量が0重量%の試料N○27ではクラックの発生が見られるが、 Al_2O_3 を0.1重量%添加した試料N○28ではクラックが発生しなかった。従って、発熱体には必ずしも Y_2O_3 を添加する必要はなく、支持体においては Al_2O_3 を0.1重量%以上添加することが望ましいことがわかる。

【0042】(6) なお、上記実施例では導電性セラミックとして、 $MoSi_2$ の場合について述べたが、導電性セラミックを他の金属の炭化物、窒化物、ホウ化物としてもよく、同様の効果が得られる。これを確認するため、表6に示すように、導電性セラミックをWC、TaC、TiN、ZrB₂に変更し、それぞれについて、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 の添加量を上記試料N○1、試料N○5と同じにした試料を作成して(試料N○30~36)、上記(1)と同様の試験を行なった。結果を表6に併記する。表中、試料N○30、32、34、36が試料N○1と、試料N○31、33、35、37が試料N○5と助剤の添加量を同じにした例である。表に明らかなように、導電性セラミックの種類を変更した場合においても、支持体の Y_2O_3 添加量を発熱体より多く、発熱体の Al_2O_3 添加量を支持体より多くすることで、寿命サイクルが大きく改善され、クラックの発生が抑制されていることがわかる。

【0043】さらに、焼結助剤として、 Y_2O_3 と同様の汎用性のある Yb_2O_3 を用いた場合の効果を調べた。上記(1)の試料N○1~5の Y_2O_3 の代わりに Yb_2O_3 を用いた以外は同様にして5種類の試料を作成し(試料N○38~42)、試験を行なった。結果を表7に示す。表に明らかなように、 Yb_2O_3 を用いた場合でも、寿命サイクル、クラックの発生に対し同様の効果が得られることがわかる。

【0044】以上の結果に明らかなように、発熱体、支持体ともに、焼結助剤として希土類元素の酸化物と Al

11

12

2 O₃ を添加し、かつ支持体の希土類元素の酸化物の添加量を発熱体より多くし、発熱体の Al₂O₃ 量を支持体より多くすることにより、通電の繰り返しによる抵抗値変化と、クラックの発生に対し効果があることがわかる。さらに、発熱体において、導電性セラミックおよび絶縁性セラミックの総量に対し、希土類元素の酸化物の添加量を 0~19.5 重量%、Al₂O₃ の添加量を 0.1~15 重量%とし、かつこれら焼結助剤の添加総量*

* 量が 25 重量%以下とすること、支持体においては、導電性セラミックおよび絶縁性セラミックの総量に対し、希土類元素の酸化物の添加量を 0.1~20 重量%、Al₂O₃ の添加量を 0.1~14.5 重量%とし、かつこれら焼結助剤の添加総量を 25 重量%以下とすることにより大きな効果が得られる。

【0045】

【表1】

試料 No	部 位	基本成分 (重量%)	助剤 (重量%)		試験結果	
			Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	冷熱試験	水中スパーング試験
1	発熱体	70Si ₃ N ₄ -30MoSi ₂	3	7	15000 サイクル	1300℃で クラック発生 無し
	支持体		7	3		
2	発熱体		3	3	14000 サイクル	1200℃で クラック発生 2本
	支持体		7	7		
3	発熱体		7	7	4000 サイクル	1300℃で クラック発生 無し
	支持体		3	3		
4	発熱体		7	3	4000 サイクル	1200℃で クラック発生 1本
	支持体		3	7		
5	発熱体		7	3	5000 サイクル	1200℃で クラック発生 2本
	支持体		7	3		

【0046】

※ ※【表2】

試料 No	部 位	基本成分 (重量%)	助剤 (重量%)		試験結果	
			Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	冷熱試験	水中ヒートショック試験
6	発熱体	70Si ₃ N ₄ -30MoSi ₂	1	7	13000 サイクル	全て 1300℃で クラック発生 無し
	支持体		2	3		
7	発熱体		5	7	14000 サイクル	
	支持体		10	3		
8	発熱体		10	7	12000 サイクル	
	支持体		20	3		
9	発熱体		12	7	8000 サイクルで ガラス溶出	
	支持体		25	3		
10	発熱体		3	2	12000 サイクル	
	支持体		7	1		
11	発熱体		3	10	15000 サイクル	
	支持体		7	5		
12	発熱体		3	15	13000 サイクル	
	支持体		7	8		
13	発熱体		3	20	7000 サイクル	
	支持体		7	10		

【0047】

* * 【表3】

試料 No	部 位	基本成分 (重量%)	助剤 (重量%)		試験結果		
			Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	冷熱試験	水中ヒートショック試験	ガラス溶出
14	発熱体	70Si ₃ N ₄ -30MoSi ₂	15	15	8 0 0 0 サイクル	全て 1 3 0 0℃で クラック発生 無し	有り
	支持体		20	10			
15	発熱体		10	15	1 0 0 0 0 サイクル		有り
	支持体		20	10			
16	発熱体		5	15	1 2 0 0 0 サイクル		無し
	支持体		20	5			
17	発熱体		10	15	1 1 0 0 0 サイクル		無し
	支持体		15	10			

【0048】

※50※ 【表4】

試料 No	部 位	基本成分 (重量%)	助剤 (重量%)		試験結果		
			Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	冷熱試験	水中スパーキング試験	ガラス溶出
18	発熱体	70Si ₃ N ₄ -30MoSi ₂	4	7	13000 サイクル	全て 1300℃で クラック発生 無し	全て無し
	支持体		5	3			
19	発熱体		4.5	7	11000 サイクル		
	支持体		5	3			
20	発熱体		4.8	7	8000 サイクル		
	支持体		5	3			
21	発熱体		3	5	12000 サイクルで ガラス溶出		
	支持体		7	4			
22	発熱体		3	5	14000 サイクル		
	支持体		7	4.5			
23	発熱体		3	5	11000 サイクル	1200℃で クラック発生 1本	
	支持体		7	4.8			

【0049】

* * 【表5】

試料 No	部 位	基本成分 (重量%)	助剤 (重量%)		試験結果	
			Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	冷熱試験	水中ポーリング試験
24	発熱体	70Si ₃ N ₄ -30MoSi ₂	0	7	13000 サイクル	全て 1300℃で クラック発生 無し
	支持体		5	3		
25	発熱体		0.1	7	12000 サイクル	
	支持体		5	3		
26	発熱体		0.3	7	13000 サイクル	
	支持体		5	3		
27	発熱体		3	5	13000 サイクル	1300℃で クラック発生 2本
	支持体		7	0		
28	発熱体		3	5	12000 サイクル	全て 1300℃で クラック発生 無し
	支持体		7	0.1		
29	発熱体		3	5	14000 サイクル	
	支持体		7	0.3		

【0050】

* * 【表6】

試料 No	部 位	基本成分 (重量%)		助剤 (重量%)		試験結果	
				Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	冷熱試験	水中急冷試験
30	発熱体	Si ₃ N ₄ 55	WC 45	3	7	12000 サイクル	1300℃で クラック発生 無し
	支持体			7	3		
31	発熱体			7	3	5000 サイクル	1100℃で クラック発生 2本
	支持体			7	3		
32	発熱体	Si ₃ N ₄ 70	TaC 30	3	7	9000 サイクル	1000℃で クラック発生 1本
	支持体			7	3		
33	発熱体			7	3	4000 サイクルで	800℃で クラック発生 2本
	支持体			7	3		
34	発熱体	Si ₃ N ₄ 55	TiN 45	3	7	8000 サイクル	1000℃で クラック発生 1本
	支持体			7	3		
35	発熱体			7	3	3000 サイクル	800℃で クラック発生 3本
	支持体			7	3		
36	発熱体	Si ₃ N ₄ 80	ZrB ₂ 20	3	7	9000 サイクル	1100℃で クラック発生 3本
	支持体			7	3		
37	発熱体			7	3	4000 サイクルで	900℃で クラック発生 2本
	支持体			7	3		

【0051】

* * 【表7】

21

22

試料 No	部 位	基本成分 (重量%)	助剤 (重量%)		試験結果	
			Yb ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	冷熱試験	水中バレーブ試験
38	発熱体	70Si ₃ N ₄ -30MoSi ₂	3	7	14000 サイクル	1300℃で クラック発生 無し
	支持体		7	3		
39	発熱体		3	3	12000 サイクル	1200℃で クラック発生 3本
	支持体		7	7		
40	発熱体		7	7	4000 サイクル	1300℃で クラック発生 無し
	支持体		3	3		
41	発熱体		7	3	4000 サイクル	1200℃で クラック発生 2本
	支持体		3	7		
42	発熱体		7	3	4500 サイクル	1200℃で クラック発生 3本
	支持体		7	3		

【0052】

【発明の効果】このように、本発明によれば、高温で使用しても抵抗値の変化が小さく、かつ、クラックの発生しない耐熱衝撃性に優れたセラミックヒータが得られる。従って、グローブラグ等に適用されてその信頼性を大きく向上することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例を示すセラミックヒータの断*

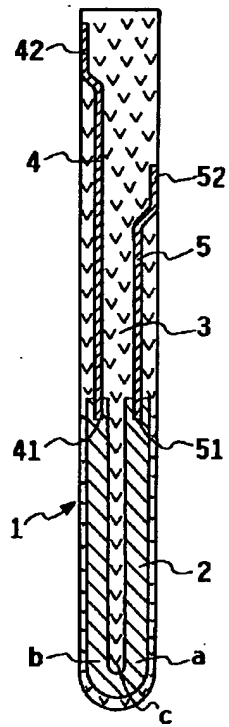
*面図である。

【図2】本発明のセラミックヒータを適用したグローブラグの全体断面図である。

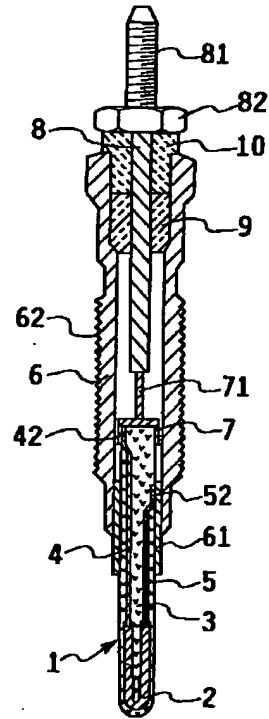
【符号の説明】

- 1 セラミックヒータ
- 2 発熱体
- 3 支持体
- 4、5 電極線

【図1】



【図2】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.